PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

No. 28. | 14. April 1900. | 1. Jahrgang.

INHALT.

Originalmitteilungen:
J. S. Townsend, Diffusion von Ionen in Gasen. S. 313.
Mitteilungen aus dem physikalischen Institute der Universität Amsterdam (Direktor J. D. van der Waals): No. 3. E. H. J. Cunaeus, Die Bestimmung des Brechungsvermögens als Methode für die Untersuchung der Zusammensetzung der koëxistierenden Phasen bei Mischungen von Aceton und Äther. S. 316.
R. E. Liesegang, Thermographie. S. 317.

Vorträge und Reden:
E. Zermelo, Über die Anwendung der Wahrscheinlichkeitsrechnung auf dynamische Systeme. S. 317.
Briefkasten. S. 320.
Tagesereignisse. S. 320.
Personalien. S. 320.
Gesuche. S. 320.

ORIGINALMITTEILUNGEN.

Diffusion von Ionen in Gasen.

Von John S. Townsend.

Die Principien der Theorie der Gasdiffusion lassen sich auf die Diffusion der Ionen[1]) in Gasen anwenden. Erzeugt man in einem Gase Ionen, so nimmt die daraus entspringende Leitfähigkeit allmählich ab, falls nicht stets Ionen neu gebildet werden. Falls nicht Neuerzeugung von Ionen stattfindet, so wird aus folgenden drei Ursachen eine Abnahme der Leitfähigkeit eintreten:

1. Die Ionen diffundieren durch das Gas hindurch und treten in Berührung mit den Wänden des Gasbehälters.

2. Zum Teil treffen die Ionen auf solche mit entgegengesetzter Ladung und verschwinden so als Ionen.

3. Die Ionen wandern längs der elektrischen Kraftlinien und kommen auf diese Weise in Berührung mit den Wandungen des Behälters.

Obwohl irgend eine dieser drei Ursachen überwiegen kann, lassen sich Anordnungen treffen, in welchen die letztgenannten beiden Effekte belanglos sind.

Um in einfacher Weise die angewandten Principien auseinander zu setzen, denken wir uns ein Gas mit Hülfe von Röntgenstrahlen leitend gemacht, und erwägen den Vorgang, der nach Wegnahme der Röntgenstrahlen eintritt. Dabei sei zunächst die Annahme gemacht, es befinde sich das Gas in einer Metallkugel, und der Einfluss der Wiedervereinigung von Ionen auf die Abnahme der Leitfähigkeit könne vernachlässigt werden.

Die Ionen mögen als besonderes Gas aufgefasst werden, dessen Molekeln grösser oder kleiner sein können als die Molekeln des Gases, in dem sie sich befinden. Trifft ein Ion auf die Oberfläche der Kugel und verliert es so seine Ladung, so ist das Metall als ein Körper zu betrachten, der die Ionen vollständig absorbiert. Die Verringerung der Leitfähigkeit infolge der Ionendiffusion gegen die Wände ist völlig analog zur Entfernung der Feuchtigkeit eines Gases, das man durch Schwefelsäure perlen lässt. Je rascher der Wasserdampf durch das Gas diffundiert, um so mehr Wassermolekeln treten in Berührung mit der Schwefelsäure, welche die Blase umgiebt. Ist auf experimentellem Wege die Feuchtigkeitsmenge ermittelt, welche so dem Gase entzogen wird, so lässt sich der Koefficient der Diffusion von Wasserdampf in dem Gase berechnen. (J. S. Townsend, Phil. Mag. Juni 1898.) Um den Koefficienten der Diffusion der Ionen in einem Gase zu ermitteln, welches in einem grossen Behälter sich befindet, ist diese Methode nicht verwendbar, weil die Abnahme der Leitfähigkeit infolge von Wiedervereinigungen hier wahrscheinlich bedeutender ist als die Abnahme infolge der Diffusion nach den Wänden zu.

Die angewandte Methode war folgende: es wurde ein gleichmässiger Gasstrom durch eine enge Metallröhre geleitet, und das Gas unmittelbar vor dem Eintritt in die Röhre bestrahlt. Die Röhrenöffnung lässt sich so auswählen, dass die Zahl der an die Wand gelangenden Ionen gross ist gegenüber der Zahl der zur Wiedervereinigung kommenden Ionen. Die Länge der Röhre wird am besten so bemessen, dass die Leitfähigkeit auf die Hälfte des Anfangswertes sinkt.

Die Bestimmung des Diffusionskoefficienten aus der experimentell ermittelten Abnahme der Leitfähigkeit führt zu folgender Aufgabe: Ein Gas A ist in geringer Menge mit einem anderen Gase B vermengt und das Gemisch streicht durch eine Röhre, deren Wandung das Gas A vollständig absorbiert; welcher Bruchteil von A tritt aus der Röhre aus?

1) Anm. des Übersetzers: Unter Ion ist im folgenden zunächst ganz allgemein die geringste mit freier Ladung behaftete Masse eines Gases verstanden, ohne dass diese Menge speciell als eine Molekel oder Atom gedacht ist.

Es ist ohne weiteres klar, dass im Falle rascher Diffusion ein grosser Teil der Gasmolekeln A mit der Rohrwand in Berührung kommt und dort absorbiert wird; bei sehr langsamer Diffusion werden die Gasteilchen A in Geraden parallel zur Rohrachse durch die Röhre wandern, ohne dass eines auf die Wandung stösst.

Die vollständige Lösung der Aufgabe ist in folgenden Gleichungen gegeben:

$$\frac{1}{k} \cdot p \cdot u = -\frac{dp}{dx} + n\, X \cdot e$$

$$\frac{1}{k} \cdot p \cdot v = -\frac{dp}{dy} + n\, Y \cdot e$$

$$\frac{1}{k} \cdot p \cdot w = -\frac{dp}{dz} + n \cdot Z \cdot e + \frac{1}{k} \cdot p \cdot W,$$

wozu die Kontinuitätsgleichung tritt:

$$\frac{d}{dx}(p \cdot u) + \frac{d}{dy}(p \cdot v) + \frac{d}{dz}(p \cdot w) = 0,$$

wo n die Anzahl der Ionen pro Kubikcentimeter; p ihr Partialdruck; e die Ladung eines Ions; X, Y, Z die elektrische Feldintensität in einem beliebigen Punkt; u, v und w die Geschwindigkeiten der Ionen sind; W ist die Geschwindigkeit, mit der das Gas B durch die Röhre strömt; k der Koefficient der Diffusion der Ionen in das Gas B.

Der partielle Differentialquotient nach der Zeit fällt in der Kontinuitätsgleichung weg, da der Vorgang stationär stattfindet.

Das Glied mit $\frac{dp}{dz}$ in der dritten Gleichung kann fortgelassen werden, da es gegen die übrigen verschwindet.

$$W = \frac{2V}{a^2}(a^2 - r^2),$$

wo V die mittlere Geschwindigkeit des Gases B ist und definiert sei dadurch, dass $\pi a^2 \cdot V \cdot t =$ Gesamtvolumen des in der Zeit t den Querschnitt passierenden Gases, a ist der Radius der Röhre und r der Normalabstand irgend eines Punktes von der Achse.

Da äussere Kräfte fehlen und die Ionisierung durch Röntgenstrahlen positive und negative Ionen in ungefähr gleicher Anzahl liefert, so tritt infolge elektrischer Einflüsse keinerlei beträchtliche Bewegung ein und es ist $X = Y = Z = 0$.

Die Grenzbedingungen sind:

$$p = 0 \quad \text{für } r = a$$
$$p = \text{const. für } z = 0,$$

da beim Eintritt des Gemisches in die Röhre Gas A in B gleichmässig verteilt ist.

Die Lösung erfordert längere Rechnung, bezüglich deren genaueren Durchführung auf die Arbeit des Verfassers über: „The diffusion of ions into gases", Phil. Transact. of the Royal Soc. of Lond., vol. 193, S. 129—158, 1899 verwiesen werden muss.

Das Resultat wird: R, das Verhältnis der Anzahl der Ionen (oder Molekeln des Gases A), welche mit B aus der Röhre austreten zur Anzahl, welche eintreten, ist:

$$R = 4 \left| 0.1952 \cdot e^{-\frac{7.313\, k \cdot z}{2a^2 \cdot V}} + 0.0243 \cdot e^{-\frac{44.5 \cdot k \cdot z}{2a^2 \cdot V}} + \ldots \right|,$$

wo z die Länge der Röhre bedeutet. Die weiteren Glieder der Reihe können vernachlässigt werden.

Versuche mit Röhren von verschiedener Länge ergaben aus der beobachteten Abnahme der Leitfähigkeit für die Diffusionskoefficienten in Luft, Sauerstoff, Kohlendioxyd und Wasserstoff folgende Werte:

Tabelle der Diffusionskoefficienten der Ionen in trockenen Gasen.

Gas	k für + Ionen	k für — Ionen	Mittelwert für k	Verhältnis d. Werte für k
Luft	0.0274	0.042	0.0347	1.54
O_2	0.025	0.0396	0.0323	1.58
CO_2	0.023	0.026	0.0245	1.13
H_2	0.123	0.190	0.156	1.54

Tabelle der Diffussionskoefficienten der Ionen in feuchten Gasen.

Gas	k für + Ionen	k für — Ionen	Mittelwert für k	Verhältnis d. Werte für k
Luft	0.032	0.035	0.0335	1.09
O_2	0.0288	0.0358	0.0323	1.24
CO_2	0.0245	0.0255	0.025	1.04
H_2	0.128	0.142	0.135	1.11

Diese Zahlen gelten für Ionen, welche durch die Wirkung von Röntgenstrahlen entstehen.

Die atomistische Ladung.

Aus der Bewegungsgleichung:

$$\frac{1}{k} \cdot p \cdot u = -\frac{dp}{dx} + n\, X \cdot e$$

folgt, dass, wenn $\frac{dp}{dx} = 0$, die Geschwindigkeit u, welche der elektrischen Feldstärke X entspricht,

$$u = \frac{n \cdot X \cdot k}{p} \text{ ist.}$$

Für das Potentialgefälle von einem Volt pro Centimeter wird $X = \frac{1}{300}$ elektrostatische Einheiten und der entsprechende Wert von u

$$u_1 = \frac{k \cdot e}{300} \times \frac{n}{p}.$$

Sei N die Anzahl der Molekeln eines Gases in einem Kubikcentimeter bei einem Drucke P gleich dem Atmosphärendruck und der Temperatur 15^0 C., für welche u_1 und k bestimmt wurden, so kann der Quotient $\frac{N}{P}$ für $\frac{n}{p}$ in den obigen Gleichungen eingesetzt werden, und da der Atmosphärendruck $P = 10^6$ C. G. S.-Einheiten ist, so ergiebt sich:

$$N \cdot e = \frac{3 \times 10^8 \cdot U_1}{k},$$

und für die verschiedenen Gase erhält man:

Luft	$N \cdot e_A = 1.35 \times 10^{10}$
Sauerstoff	$N \cdot e_O = 1.25 \times 10^{10}$
Kohlendioxyd	$N \cdot e_C = 1.30 \times 10^{10}$
Wasserstoff	$N \cdot e_H = 1.00 \times 10^{10}$,

wenn für u_1 die Werte genommen werden, welche für die mittleren Geschwindigkeiten von Professor Rutherford ermittelt wurden,[1]) und für k jene Werte, welche im Mittel für trockene Gase berechnet sind.

Nach den elektrolytischen Experimenten scheidet die elektromagnetische Einheit der Elektricitätsmenge im Elektrolyten 1.23 ccm Wasserstoff von 15^0 C. und 10^6 C. G. S.-Einheiten Druck aus. Die Anzahl der in diesem Volumen enthaltenen Atome ist $2.46 \cdot N$, so dass, wenn E die Ladung an einem Atom Wasserstoff in einem flüssigen Elektrolyten bezeichnet,

$2.46 \cdot N \cdot E = 1$ elektromagn. Einh. $= 3 \times 10^{10}$ elektrostat. Einh. der Elektricitätsmenge,

woraus $N \cdot E = 1.22 \times 10^{10}$ in elektrostatischen Einheiten.

Da nun N dieselbe Zahl ist, so schliessen wir, dass die Ladungen an den Ionen, welche durch Röntgenstrahlen in Luft, Sauerstoff, Kohlendioxyd und Wasserstoff erzeugt werden, alle dieselben sind und gleich der Ladung am Wasserstoffion in einem flüssigen Elektrolyten.

Professor J. J. Thomson zeigte, dass die Ladung an den Ionen in röntgenisiertem Wasserstoff und Sauerstoff gleich 6×10^{-10} elektrostatischen Einheiten und für beide Gase gleich ist.

Unter Zugrundelegung dieses Wertes der Ladung erhalten wir für die Anzahl der Molekeln eines Gases in einem Kubikcentimeter unter genannten Verhältnissen

$$N = 2 \times 10^{19},$$

und hieraus würde sich die Masse eines Molekules Wasserstoff zu

$$\frac{\varrho}{N} = 4.5 \times 10^{-24} \text{ g berechnen.}$$

Wie oben gezeigt, ist die Ladung an einem durch Röntgenstrahlen erzeugten Ion gleich der Ladung an einem Wasserstoffion in einem flüssigen Elektrolyten und somit beträgt letztere Ladung 6×10^{-10} elektrostatische Einheiten.

Wenn auch der Wert $N \cdot e$ für Wasserstoff um 25 % kleiner ist als für andere Gase, so sind wir doch berechtigt, Wasserstoff in unseren allgemeinen Schluss einzubegreifen, nachdem wahrscheinlich der Wert für u_1 für Wasserstoff zu klein ist. Rutherford erwähnt nicht, ob er die Anwesenheit von Luft in seinem Apparate berücksichtigt hat, und ob er vollständig trockenen Wasserstoff verwendete. Mit Benutzung des Mittelwertes von k für feuchten Wasserstoff ergiebt sich

$$N \cdot e_H = 1.15 \times 10^{10}.$$

Wenn die Ladung am positiven Ion gleich jener am negativen ist, so muss das Verhältnis der Diffusionskoefficienten gleich jenem der Geschwindigkeiten sein. Professor Zeleny[1]) fand, dass die negativen Ionen unter Einwirkung einer elektromotorischen Kraft rascher wandern als die positiven, und ermittelte das Verhältnis der Geschwindigkeiten zu 1,24 für Luft und Sauerstoff, 1,15 für Wasserstoff, 1,0 für Kohlendioxyd.

Die Diffusionsversuche ergaben für trockene Gase ein grösseres Verhältnis als für feuchte. Nachdem aber der Einfluss der Feuchtigkeit von Zeleny noch nicht genauer untersucht ist, so dürfen wir keine zu grosse Übereinstimmung zwischen unseren Zahlen mit jenen Zelenys erwarten.

Die Versuche, aus welchen wir die Diffusionskoefficienten ableiteten, sind ausführlich in der Abhandlung der Phil. Trans. vol. 193. 1899 beschrieben. Es erwies sich als notwendig, wegen der Wiedervereinigung von Ionen, welche sich störend bemerkbar machte, Korrektionen anzubringen.

Kürzlich benützte ich einen Apparat, in welchem die Abnahme der Leitfähigkeit infolge der Diffusion sehr erheblich ist gegenüber der Abnahme infolge von Wiedervereinigung oder der Abstossung, welche die Ladungen im Gase hervorrufen, wenn Ionen gleichen Vorzeichens untersucht wurden. Mit dem neuen Apparat untersuchte ich die Diffusion der negativen Ionen, welche durch ultraviolettes Licht hervorgerufen werden, ferner die positiven und negativen Ionen, welche die Spitzenentladung liefert, und welche mit radioaktiven Substanzen (bezogen von E. de Haen) erzeugt werden.

1) E. Rutherford, Phil. Mag., November 1897.

1) Zeleny, Phil. Mag., Juli 1898.

Die Diffusionsgeschwindigkeiten der positiven und negativen Ionen, welche mittelst dieser Methoden erzeugt werden können, sind fast identisch mit jenen, die durch Röntgenstrahlen hervorrufbar sind. Nur die Spitzenentladung in trockener Luft ergab Unterschiede. In diesem Falle diffundieren die Ionen etwas langsamer als die in trockener Luft mittelst der anderen Methoden erhaltenen.

In gleicher Weise, wie oben, lassen sich die Werte für $N \cdot e$ in den verschiedenen Fällen berechnen, nämlich aus den Diffusionskoefficienten und den Geschwindigkeiten, mit welchen sich die Ionen unter Einwirkung elektromotorischer Kräfte bewegen. Diese Geschwindigkeiten sind von Professor Chattock (Phil. Mag. November 1899) bestimmt worden für die durch Spitzenentladung hervorgebrachten Ionen und von Professor Rutherford (Cambridge Philos. Soc. vol. IX. Pt. VIII) für die mittelst ultravioletten Lichtes erzeugten negativen Ionen. Es sind noch keine Versuche über die mit radioaktiven Substanzen erzeugten Ionen angestellt worden; wir nehmen aber einstweilen an, sie wären dieselben wie die Geschwindigkeiten der Ionen eines röntgenisierten Gases.

Die Werte des Produktes $N \cdot e$, die sich auf diese Weise ergeben, sind gleich in allen diesen Fällen und zwar $= 1.2 \times 10^{10}$.

Wir schliessen daraus, dass die positiven und negativen Ionen unabhängig von der Erzeugungsweise stets dieselbe Ladung tragen, gleichviel ob sie in feuchtem oder trockenem Gase gewonnen wurden. Dieser allgemein gezogene Schluss könnte nur vielleicht unrichtig sein, wenn die Ionen durch Spitzenentladung in trockener Luft entstanden sind. Es müssten erst Versuche über die Geschwindigkeiten der Ionen in völlig trockener Luft angestellt werden, um Aufschluss zu geben, ob nicht etwa in diesem Falle einige Ionen mit einer Doppelladung behaftet sind.

Es erscheint somit sehr wahrscheinlich, dass die Elektricität in Gasen atomistisch auftritt, nachdem Ionen in Gasen die nämliche Ladung tragen wie die Wasserstoffionen in der Elektrolyse.

Cambridge, 1900.

(Aus dem Englischen übersetzt von K. T. Fischer, München.)

(Eingegangen 21. März 1900.)

Mitteilungen aus dem physikalischen Institute der Universität Amsterdam (Direktor J. D. van der Waals); mitgeteilt von P. Zeeman.

No. 3. E. H. J. Cunaeus, Die Bestimmung des Brechungsvermögens als Methode für die Untersuchung der Zusammensetzung der koëxistierenden Phasen bei Mischungen von Aceton und Äther.

Zweck der Arbeit war die Untersuchung des Zusammenhanges zwischen der Zusammensetzung des Dampfes einer Mischung zweier Flüssigkeiten und derjenigen der Mischung bei Veränderung des äusseren Druckes. Das Lichtbrechungsvermögen des Dampfes kann zur Bestimmung der Zusammensetzung benutzt werden. Von Ramsay und Travers wurde bei Benutzung einer von Rayleigh angegebenen Interferentialmethode gezeigt, dass mit grosser Annäherung das Brechungsvermögen eines Gasgemisches sich aus demjenigen der Komponenten und aus der Zusammensetzung berechnen lässt. Messungen mit Kohlensäure und Wasserstoff zeigen, dass dies auch hier zutrifft, wenn man die Abweichungen vom Boyleschen Gesetz berücksichtigt. Die Differenz der wirklichen Zusammensetzung und der aus dem Brechungsvermögen berechneten beträgt höchstens eine Einheit der zweiten Decimale. Diese Methode ist bei verschiedenen Drucken, auf die Dampfphase bei Mischungen von Aceton und Äthyläther angewendet. Die Resultate sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt. Hierin bedeuten x_v und x_a, die molekulare Zusammensetzung der Flüssigkeit bezw. des Dampfes.

Tabelle:

Brechungsvermögen	x_v	x_a	p in *mm*
3.7788	0	0	69.6
4.4956	0.156	0.446	110.5
4.7709	0.364	0.617	142.4
4.8552	0.510	0.670	159
4.9497	0.617	0.728	166.8
5.1636	0.835	0.861	181.2
5.3869	1.	1.	285.6

Die Zusammensetzung der Flüssigkeiten wurde durch Wägung bestimmt, mit Rücksichtnahme auf die im Dampfe anwesenden Quantitäten der Stoffe.

Aus der Tabelle geht hervor, dass kein Maximum oder Minimum des Druckes besteht. Die Dampfspannungskurve hat einen Beugungspunkt bei $x = 0.65$. Es kann die Zusammensetzung des Dampfes auch berechnet werden mittels der von van der Waals gegebenen Formel

$$\frac{1}{p} \cdot \frac{dp}{dx_v} = \frac{x_a - x_v}{x_v(1 - x_v)}$$

(siehe Archiv. Néerl. **24**, S. 44). Auch diese Kurve hat einen Beugungspunkt. Die Über-

einstimmung der Beobachtungen mit dieser Formel, die übrigens nur für Werte des x_a in der Nähe von 0 oder 1 streng giltig ist, ist nicht sehr gut. Weitere Betrachtungen über die Ursachen der Differenzen zwischen Beobachtung und Theorie, sowie über eine andere Formel von van der Waals, welche auch für von 0 und 1 sehr verschiedene x_a giltig sein muss, werden in der bald erscheinenden Dissertation mitgeteilt.

(Eingegangen 24. März 1900.)

Thermographie.

Von R. E. Liesegang.

Rührt man gleiche Teile Hydrochinon und wasserfreies kohlensaures Natron mit einer geringen Menge Alkohol an, sodass das Pulver eben nur befeuchtet und streichfähig wird, so wird dasselbe nach einigen Minuten intensiv dunkelblau.

Dieser blaue Körper besitzt eine bemerkenswerte Empfindlichkeit gegen strahlende Wärme: Verstreicht man die oben angegebene Mischung auf einem Blatt dünnen Briefpapiers und wischt alles weg, was nicht in das Papier eingedrungen ist, so bildet sich der blaue Körper auf der Papierfaser. Setzt man dieses Papier der Strahlung eines Gasofens aus, so tritt innerhalb 5 Sekunden eine vollkommene Bleichung des blauen Körpers ein. Aufgelegte Münzen u. s. w. bilden in dieser Zeit ihren Schatten ab. Die Entstehung solcher Bilder wird nur um wenige Sekunden verzögert, wenn man das empfindliche Präparat in schwarzes Papier einschlägt. — Es ist mir kein Körper bekannt, welcher durch Licht eine solch rasche und starke Farbenveränderung erfährt.

Bei der normalen Oxydation des alkalischen Hydrochinons durch den Luftsauerstoff tritt eine tiefe Braunfärbung auf. Der blaue Körper scheint eine Zwischenstufe der Oxydation zu sein. Durch Befeuchten mit Alkohol oder Wasser wird er sofort vollständig zerstört und er erscheint beim Trockenwerden nicht wieder. Äther lässt ihn unverändert. Das wärmeempfindliche Papier ist nur wenige Tage haltbar.

Düsseldorf, März 1900.

(Eingegangen 31. März 1900.)

VORTRÄGE UND REDEN.

Über die Anwendung der Wahrscheinlichkeitsrechnung auf dynamische Systeme.[1]

Von Ernst Zermelo.

Auf verschiedenen Gebieten der mathematischen Physik, insbesondere in der kinetischen Gastheorie, entsteht das Problem, die Bewegung solcher mechanischen Systeme zu untersuchen, welche eine zwar endliche, aber sehr grosse Anzahl von Freiheitsgraden besitzen und dementsprechend einer komplicierten, turbulenten Bewegung unterworfen sind. In einem solchen Systeme gemäss den bekannten Principien der Mechanik die Bewegung eines jeden Punktes vollständig zu beschreiben, wäre zwar wünschenswert als eine durchaus sichere Grundlage für alle weiteren Betrachtungen, ist aber fast immer unausführbar und für den vorliegenden Zweck meist auch unnötig, weil sich diese individuelle Bewegung der Beobachtung ebenso entzieht wie der Rechnung und nur der allgemeine, durchschnittliche Grundcharakter des Vorganges eine anschauliche physikalische Bedeutung besitzt. Man wird sich also auf die Betrachtung gewisser Durchschnittsgrössen beschränken, welche physikalisch messbaren Zuständen entsprechen, wie z. B. die mittlere lebendige Kraft in der Gastheorie der Temperatur; man wird aber auch diese Durchschnittswerte nicht genau als Funktionen der Zeit bestimmen können, weil uns der wahre, die ganze Bewegung bestimmende Anfangszustand des mechanischen Systemes, gegeben durch die sämtlichen Koordinaten und Geschwindigkeiten, nicht vollständig bekannt ist, sondern eben nur die anfänglichen Durchschnittswerte, welche, streng genommen, auch zur Bestimmung des sichtbaren Vorganges nicht ausreichen. Vielmehr wird man sich auch hier mit Annäherungen und Wahrscheinlichkeiten begnügen müssen, und als praktisch gewiss wird man schon solche Veränderungen betrachten dürfen, deren Wahrscheinlichkeit bei gewissen, durch die Natur des Systemes nahe gelegten Grenzübergängen, in der Gastheorie z. B. bei unbegrenzt wachsender Anzahl der Moleküle, nach

[1]) Göttinger Habilitationsvorlesung, gehalten am 4. März 1899.

1 konvergiert. Wie soll man aber diese Wahrscheinlichkeiten, diese Mittelwerte definieren, wie soll man mit ihnen operieren, um wenigstens im Sinne der Wahrscheinlichkeitsrechnung zu mathematisch zuverlässigen Ergebnissen zu gelangen? Hier hat man sich in verschiedener Weise zu helfen gesucht, man hat (wie z. B. Helmholtz) die turbulente Bewegung als eine cyklische aufgefasst, man hat das wirkliche kinetische Potential durch vereinfachte Ausdrücke ersetzt (wie J. J. Thomson), die nur von den physikalischen Durchschnittswerten abhängen, oder man ist auch von der Annahme, dass die Bewegung der Moleküle eine „ungeordnete" sei, ausgegangen (wie Boltzmann). Aber alle solche Auskunftsmittel, so plausibel sie auch scheinen, so förderlich sie sich auch für den gerade vorliegenden Zweck erweisen mögen, scheinen mir doch einem prinzipiellen Bedenken zu unterliegen: es werden hier Hypothesen zu Grunde gelegt, die sich auf den ganzen Verlauf der Bewegung beziehen sollen, während doch die verschiedenen Phasen derselben nicht von einander unabhängig sind, sondern durch die Gesetze der Mechanik (in uns freilich noch unbekannter Weise) notwendig zusammenhängen, sodass die Frage berechtigt scheint, ob denn eine Annahme, die für einen gegebenen Zeitpunkt im Sinne der Wahrscheinlichkeitsrechnung zulässig sein mag, es auch für spätere Zeiten bleiben werde oder ob nicht vielmehr das System vermöge seiner eigenen Konstitution mit Notwendigkeit anderen Zuständen zustreben werde, in denen diese Voraussetzung nicht mehr erfüllt ist? In der That scheinen mir auch gewisse Widersprüche, die sich bei manchen gastheoretischen Betrachtungen ergeben, der Nichtbeachtung solcher Bedenken zuzuschreiben zu sein.

Um also eine zuverlässigere Grundlage für die Behandlung solcher Probleme zu gewinnen, scheint mir die Forderung unabweisbar, eine bestimmte Definition der Wahrscheinlichkeit an die Spitze zu stellen, die, wenn auch in gewissem Grade willkürlich, doch im Verlaufe der Untersuchung nicht mehr geändert oder durch neue Annahmen ergänzt werden darf, und man wird ferner unbedingt festhalten müssen an dem Laplaceschen Wahrscheinlichkeitssatze, nach welchem zwei notwendig wie Ursache und Wirkung mit einander verbundene Ereignisse a und b, sodass das Eintreten des einen von ihnen das des anderen bedingt, auch immer gleich wahrscheinlich sein müssen. Diesen Anforderungen werden wir genügen, wenn wir die Wahrscheinlichkeit irgend eines dynamischen Zustandes, welcher bei der Bewegung unseres Systemes zu irgend einer Zeit t eintreten soll, definieren durch die Wahrscheinlichkeit desjenigen Anfangszustandes zu einer Zeit $t=0$, aus dem der betrachtete selbst hervorgegangen sein muss.

Nehmen wir an, dass auf unser System ausschliesslich Potentialkräfte wirken, welche allein von der augenblicklichen Konfiguration, d. h. von der Lage der Punkte, abhängen sollen, so ist der Bewegungszustand zu einer gegebenen Zeit t und damit auch die ganze Bewegung vollständig bestimmt durch das System aller Koordinaten $q_1, q_2, .. q_n$ und der zugehörigen Bewegungsmomente (oder Impulskoordinaten) $p_1, p_2, .. p_n$, die wir alle zusammen abgekürzt durch (q, p) bezeichnen wollen. Ebenso ist der Anfangszustand zur Zeit $t=0$ bestimmt durch das System der entsprechenden Grössen q_λ und p_λ oder abgekürzt durch $(\mathfrak{q}, \mathfrak{p})$, während die Bewegungsgleichungen sich unter der gemachten Voraussetzung in der Hamiltonschen Form schreiben lassen:

$$(1)\quad \frac{dq_\lambda}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p_\lambda}, \quad \frac{dp_\lambda}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial q_\lambda} \quad (\lambda = 1, 2, \ldots n).$$

Wird nun nach der „Wahrscheinlichkeit" eines Anfangszustandes $(\mathfrak{q}\,\mathfrak{p})$ gefragt, so kann dies wie immer bei „geometrischen Wahrscheinlichkeiten" nur in folgendem Sinne verstanden werden. Wir suchen die Wahrscheinlichkeit dafür, dass unser Anfangszustand in gegebenen Grenzen liegt, d. h. einem vorgeschriebenen „Gebiete" g_0 von „möglichen Anfangszuständen" angehört, welche einem Systeme von Ungleichungen genügen

$$(2)\quad g_\mu(\mathfrak{q}_1, \mathfrak{q}_2, \cdots \mathfrak{q}_n; \mathfrak{p}_1, \mathfrak{p}_2, \cdots \mathfrak{p}_n) \equiv g_\mu(\mathfrak{q}, \mathfrak{p}) \leq 0.$$

Diese „Wahrscheinlichkeit für das Gebiet g_0" werden wir nun, da alle Anfangszustände als von einander unabhängig anzusehen sind, zweckmässigerweise, wenn auch nicht ganz ohne Willkür, proportional setzen dem über den Bereich g_0 erstreckten $2n$-fachen Integrale

$$\gamma_0 = \int^{(g_0)} d\mathfrak{q}_1 \cdots d\mathfrak{q}_n\, d\mathfrak{p}_1 \cdots d\mathfrak{p}_n \equiv \int^{(g_0)} d\mathfrak{q}\, d\mathfrak{p},$$

das wir als „die Ausdehnung des Gebietes g_0" bezeichnen wollen, und den absoluten Wert der Wahrscheinlichkeit erhalten wir dann durch Division in die Ausdehnung Γ_0 des Bereiches G_0 aller überhaupt in Betracht kommenden Anfangszustände, indem wir es als gewiss ansehen, dass unser Zustand $(\mathfrak{q}, \mathfrak{p})$ dem Gebiete G_0 angehöre. Nun entspricht aber jedem Anfangszustande $(\mathfrak{q}, \mathfrak{p})$ zur Zeit $t=0$ eine ganze Bewegung, also auch ein ganz bestimmter Zustand $(q, p)_t$ zu einer beliebig vorgeschriebenen Zeit t und somit der Gesamtheit aller Anfangszustände von g_0 ebenfalls eine Gesamtheit von Zuständen $(q, p)_t$, welche wieder ein kontinuierliches Gebiet g_t erfüllen werden, von dem

wir sagen wollen, dass es „in der Zeit t aus dem Gebiete g_0 hervorgehe", und auch die „Ausdehnung" γ_t dieses Gebietes g_t wird sich als 2n-faches Integral bestimmen lassen. In dem hier betrachteten Falle nun, wo die Bewegungsgleichungen sich in der Form (1) schreiben lassen, gilt der Satz von Liouville, dass die Ausdehnung des Gebietes g_t der Ausdehnung des entsprechenden Gebietes g_0 gleich, mithin von der Zeit t unabhängig ist:

$$(3)\qquad \gamma_t = \int^{(g_t)} dq\, dp = \int^{(g_0)} dq\, dp = \gamma_0 .$$

Ebenso entspricht auch dem Bereiche G_0 zur Zeit t wieder ein Bereich G_t von der gleichen Ausdehnung $\Gamma_t = \Gamma_0$. Durch den Bruch

$$w_g = \frac{\gamma_0}{\Gamma_0} = \frac{\gamma_t}{\Gamma_t}$$

soll aber die Wahrscheinlichkeit gemessen werden, dass unser Anfangszustand (q, p) dem Gebiete g_0 angehöre, und nach unserem oben aufgestellten Reduktionsprinzipe zugleich auch die Wahrscheinlichkeit dafür, dass der spätere Zustand $(q, p)_t$ dem Gebiete g_t angehöre, denn beide Ereignisse sind notwendig mit einander verbunden. Diese Wahrscheinlichkeit ist also durch die Gebiete g_t und G_t allein bestimmt, gerade als ob wir es nur mit einem Anfangszustande zu thun hätten, und von der Zeit selbst gänzlich unabhängig, sodass wir den Satz haben:

Satz I. Die Wahrscheinlichkeit für eine gegebene Begrenzung eines Bewegungszustandes ist von der Zeit unabhängig, d. h. stets dieselbe, ob der betrachtete Zustand im Anfange oder in irgend einer anderen Phase der Bewegung eintreten soll.

Den Bereich G_0 aller „möglichen" Anfangszustände, auf den wir unsere Betrachtung beschränken, dessen Wahrscheinlichkeit wir $= 1$ annehmen wollen, wählen wir zweckmässig so, dass er bei der Bewegung unseres Systemes stets in sich selbst übergeht, d. h. mit allen seinen späteren Phasen G_t identisch ist. Ein solches Gebiet $G_0 = G_t$, das wir als ein „invariantes Gebiet" bezeichnen wollen, wird immer begrenzt durch Integrale der Bewegungsgleichungen (1), d. h. durch Gleichungen $G(q, p) =$ const., welche der Bedingung genügen:

$$(4)\qquad \frac{dG}{dt} = \sum_{\lambda=1}^{n} \left(\frac{\partial G}{\partial q} \frac{\partial H}{\partial p} - \frac{\partial G}{\partial p_\lambda} \frac{\partial H}{\partial q} \right) \equiv (G, H) = 0 .$$

So wird z. B. durch das „Integral der lebendigen Kraft" $H =$ const. eine Reihe von „invarianten Gebieten" $H < c$ oder $a < H < b$ definiert, welche die Energie des Systemes nach oben oder unten begrenzen und gelegentlich als Gebiete „aller möglichen" Zustände interpretiert werden können.

Von der Definition der „Wahrscheinlichkeit" gehen wir jetzt über zu der des „mittleren" oder „wahrscheinlichen Wertes". Es sei nämlich $S \equiv S(q, p)$ eine eindeutige und stetige Funktion des „Zustandes", d. h. der $2n$ Variablen q_λ, p_λ, und g ein beliebiges Gebiet von der endlichen Ausdehnung γ, so bezeichnen wir als „den mittleren Wert von S im Gebiete g" den Ausdruck:

$$(5)\qquad S_g = \frac{1}{\gamma} \int^{(g)} S(q, p)\, dq\, dq \quad \left(\gamma = \int^{(g)} dq\, dp \right).$$

Dieser Mittelwert ist eindeutig gegeben durch das vorgeschriebene Gebiet g und wird sich im allgemeinen mit der Zeit stetig ändern, wenn g im Verlaufe der Bewegung vom g_0 in g_t übergeht, und es ist dabei immer

$$(6)\qquad \frac{dS_{g_t}}{dt} = \frac{1}{\gamma} \int^{(g_t)} \frac{dS}{dt}\, dq\, dp = \frac{1}{\gamma} \int^{(g_t)} (S, H)\, dq\, dp ,$$

weil nach (3) γ ebenso wie das $2n$-fache Differential $d\gamma = dq\, dp$ von t unabhängig ist. Ist aber $g = g_t$ ein „invariantes" Gebiet, z. B. das Gebiet G „aller möglichen" Zustände, so ist auch S_g von der Zeit unabhängig, also

$$(6a)\qquad \gamma \frac{dS_g}{dt} = \int^{(G)} \frac{dS}{dt}\, dq\, dp = \int^{(G)} (S, H)\, dq\, dp = 0 ,$$

und wir haben den Satz:

Satz II. Ist S eine beliebige eindeutige und differentiierbare Funktion des Bewegungszustandes, so hat der Mittelwert von $\frac{dS}{dt}$ in jedem invarianten Gebiete G den Wert Null.

Es kann also in diesem Gebiete die Grösse S ebenso gut zunehmen wie abnehmen, und es kann keine solche Funktion S existieren, die für alle oder auch nur für die überwiegend meisten Zustände eines invarianten Gebietes vermöge der Bewegungsgleichungen (1) beständig zunehmen oder beständig abnehmen würde.

Ein analoger Satz gilt aber auch für nicht invariante Gebiete, nämlich für solche, welche durch vorgeschriebene numerische Werte von S begrenzt werden, d. h. für Gebiete $a < S < b$. Wir beweisen den Satz zunächst für den einfacheren Fall $S < c$, auf den sich der allgemeine zurückführen lässt. Ist nämlich unser Gebiet $g = g_t$ kein invariantes, so wird es in der Zeit τ in ein anderes Gebiet $g' = g_{t+\tau}$ übergehen. Beide Gebiete haben die gleiche Ausdehnung

$$\gamma = \int^{(g)} dq\,dp = \int^{(g')} dq\,dp$$

und haben für kleine Werte von τ ein Stück g'' mit einander gemein, während die Ausdehnungen der Restgebiete $g - g''$ und $g' - g''$ mit τ gleichzeitig verschwinden. Daher wird die Differenz der beiden Integrale

$$\gamma\,(S_{g'} - S_g) = \int^{(g')} S'\,dq\,dp - \int^{(g)} S\,dq\,dp$$

$$= \int^{(g')} (S-c)\,dq\,dp - \int^{(g)} (S-c)\,dq\,dp$$

$$= \int^{(g'-g'')} (S-c)\,dq\,dp - \int^{(g-g'')} (S-c)\,dq\,dp,$$

wo c eine beliebige Konstante sein kann. Ist aber das Gebiet g definiert durch die Ungleichung $S < c$, so werden in den beiden schmalen Randgebieten $g' - g''$ und $g - g''$ die Werte von S nur wenig von c verschieden sein und die beiden Integrale über $S - c$ von der Ordnung τ^2 verschwinden, so dass wir haben, wie behauptet:

$$(7)\quad \lim_{\tau = 0} \gamma\,\frac{(S_{g'} - S_g)}{\tau} = \gamma\,\frac{d\,S_g}{dt} = \int^{(g)} \frac{dS}{dt}\,dq\,dp = 0.$$

Ferner ist dasselbe Integral $\int \frac{dS}{dt}\,dq\,dp$, erstreckt über ein Gebiet $a < S < b$ nichts anderes als die Differenz der beiden analogen Integrale über die Gebiete $S < b$ und $S < a$ und muss daher gleichfalls verschwinden, auch wenn a und b sich beliebig wenig unterscheiden. So haben wir:

Satz III. Ist uns der Wert S_o einer eindeutigen Funktion S des Bewegungszustandes mit beliebiger Annäherung σ vorgeschrieben, so hat in dem dadurch definierten Gebiete $S_o - \sigma < S < S_o + \sigma$ die mittlere Zunahme $\frac{dS}{dt}$ derselben Funktion den Wert Null.

Die hier entwickelten Sätze könnten als Grundlage für weitere Betrachtungen dienen, indem sie uns lehren, welche Wahrscheinlichkeiten und Mittelwerte wir ganz allgemein durch andere, einfachere ersetzen dürfen. Um nun aber weitere Gleichungen oder Differentialgleichungen zu finden, die zu einer wirklichen Bestimmung der Mittelwerte als Funktionen der Zeit und zu einer Beschreibung des physikalischen Vorganges führen können, wird man diese allgemeinen Betrachtungen verlassen und zu specielleren Annahmen übergehen müssen. Als ein Beispiel hierfür beabsichtige ich, demnächst für das sog. Maxwellsche Gesetz von der Geschwindigkeitsverteilung der Gasmoleküle eine neue Ableitung zu versuchen, die ohne jede weitere Hypothese allein auf der hier gegebenen Definition der Wahrscheinlichkeit beruhen soll.

(Eingegangen 24. März 1900.)

Briefkasten.

Manchester, 26. März 1900.

Ich bedauere, dass die von mir in No. 20 dieser Zeitschrift behandelte Spiegelkorrektion nichts neues enthält. Eine Ableitung der betreffenden Gleichungen, die in der Hauptsache mit der meinigen identisch ist, wurde von F. Kohlrausch in Wied. Annalen 31, 1887 veröffentlicht.

Arthur Schuster.

Tagesereignisse.

Wegen der Promotionsbedingungen für die Erlangung des Dr. Ing. schweben Verhandlungen zwischen den Regierungen der Bundesstaaten mit den technischen Hochschulen. Die Bedingungen sollen einheitlich geregelt werden unter Berücksichtigung der Bestimmungen über die Diplomprüfung für Ingenieure. Der Verein Deutscher Ingenieure hält es daraufhin in einer Eingabe an die betreffenden deutschen Staatsregierungen und an die Senate der technischen Hochschulen für geboten, auf die Wichtigkeit der Vorbildung hinzuweisen; er legt den grössten Wert darauf, dass für die Promovierung zum Diplom-Ingenieur und zum Doktor-Ingenieur — soweit es sich um Maschinen-Ingenieure handelt — eine mindestens einjährige Werkstattthätigkeit als Vorbedingung aufgestellt oder da, wo sie schon besteht, festgehalten werde. Nur auf diese Weise könne man hoffen, dass aus der Diplom- und aus der Doktorprüfung Ingenieure mit klarem Verständnis für die Aufgaben der Technik hervorgehen werden.

Personalien.

Der Chemiker Dr. Virchow wurde zum etatsmässigen Chemiker der Geologischen Landesanstalt und Bergakademie zu Berlin ernannt.

Der Privatdocent für Mathematik an der technischen Hochschule zu Berlin, Dr. Horn, wurde zum etatsmässigen Professor an der vereinigten Bergakademie und Bergschule zu Clausthal ernannt.

Die Privatdocenten Dr. Osann in Basel (Geologie und Mineralogie), Dr. Kobold (Astronomie) und Professor Dr. Hergesell (Meteorologie) in Strassburg wurden zu a. o. Professoren ernannt.

Der Privatdocent Dr. M. Smoluchowski Ritter von Smolau wurde zum a. o. Professor der theoretischen Physik in Lemberg ernannt.

Professor F. Pockels von der technischen Hochschule in Dresden ist als a. o. Professor für theoretische Physik an die Universität Heidelberg berufen und wird dem Rufe folgen.

Der Privatdocent für Physik und physikalische Chemie an der Universität Erlangen, Dr. G. C. Schmidt, hat einen Ruf als o. Professor an die Kgl. Forstakademie in Eberswalde angenommen.

Gesuche.

Gesucht wird zum sofortigen Eintritt ein

Assistent

für das physikalische Institut der Technischen Hochschule Darmstadt. Bewerbungen mit Lebenslauf und Zeugnissen sind zu richten an Prof. Dr. **K. Schering, Darmstadt.**

Für die Redaktion verantwortlich Dr. H. Th. Simon in Frankfurt a. M. — Verlag von S. Hirzel in Leipzig.
Druck von August Pries in Leipzig.